

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



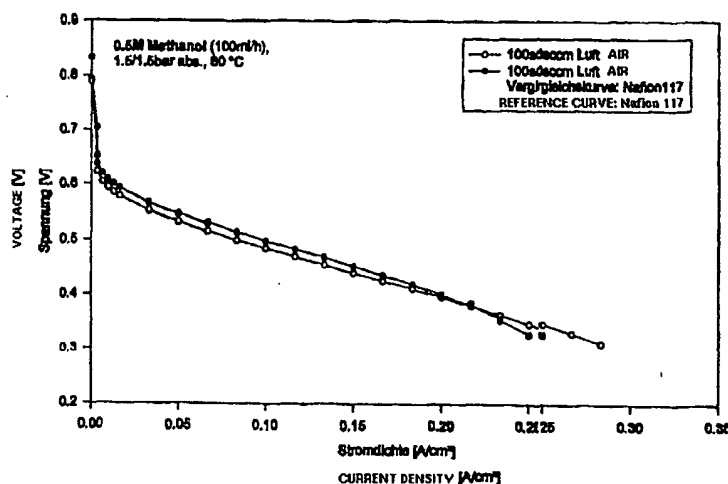
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 5/22, C08L 71/00, 81/06, H01M 8/10, 8/02, B01D 71/80, 71/68	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/54389 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1999 (28.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02756 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. April 1999 (16.04.99) (30) Prioritätsdaten: 198 17 376.8 18. April 1998 (18.04.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNIVERSITÄT STUTTGART [DE/DE]; Lehrstuhl und Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Böblinger Strasse 72, D-70199 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Werner-Voss-Weg 12, D-70619 Stuttgart (DE). CUI, Wei [DE/DE]; Allmandring 16a/18, D-70569 Stuttgart (DE). (74) Anwälte: JÖNSSON, Hans-Peter usw.; von Kreisler Selting Werner, Deichmannhaus am Dom, D-50667 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: ACID-BASE POLYMER BLENDS AND THEIR USE IN MEMBRANE PROCESSES

(54) Bezeichnung: SÄURE-BASE-POLYMERBLENDS UND IHRE VERWENDUNG IN MEMBRANPROZESSEN

(57) Abstract

The invention relates to polymer blends and polymer blend membranes consisting of a polymer sulfonic acid and a polymer containing primary, secondary or tertiary amino groups, which are produced by premixing the sulfonic acid salt with the polymer containing primary, secondary or tertiary amino groups. The invention also relates to the use of polymer blend membranes in membrane fuel cells, polymer electrolytic membrane fuel cells (PEFC) or direct methanol fuel cells (DMFC), in membrane electrolysis, in aqueous or water-free electro-dialysis, in diffusion dialysis, separation under perstraction conditions of alkenes from alkene/alkane mixtures (the membranes are present here in the form of SO₃Ag, wherein the Ag⁺ reversibly complexes the alkene (facilitated transport)) in separation by pervaporation of water from mixtures of water/organic matter or in gas separation.



(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind Polymerblends und Polymerblendmembranen, die aus einer polymeren Sulfonsäure und einem primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden Polymer bestehen, die durch Vormischen des polymeren Sulfonsäuresalzes mit dem primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden Polymer hergestellt werden. Des weiteren ist Gegenstand dieser Erfindung der Einsatz von Polymerblendmembranen in Membranbrennstoffzellen, Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEFC) oder Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), in der Membranelektrolyse, in der wässrigen oder wasserfreien Elektrodialyse, in der Diffusionsdialyse, in der perstraktiven Abtrennung von Alkenen aus Alken/Alkanmischungen (die Membranen sind hier in der SO_3Ag -Form, wobei das Ag^+ das Alken reversibel komplexiert (\rightarrow erleichterter Transport)), in der pervaporativen Abtrennung von Wasser aus Wasser/Organika-Mischungen oder in der Gastrennung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

SÄURE-BASE-POLYMERBLENDS UND IHRE VERWENDUNG IN MEMBRANPROZESSEN

Gegenstand der Erfindung sind Polymerblends und Polymerblendmembranen, die
5 aus einer polymeren Sulfonsäure und einem primäre, sekundäre oder tertiäre
Aminogruppen enthaltenden Polymer bestehen, die durch Vermischen des
polymeren Sulfonsäuresalzes mit dem primäre, sekundäre oder tertiäre
Aminogruppen enthaltenden Polymer hergestellt werden. Desweiteren ist
Gegenstand dieser Erfindung der Einsatz von Polymerblendmembranen in
10 Membranbrennstoffzellen, Polymerelektrolyt-membranbrennstoffzellen (PEFC)
oder Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), in der Membranelektrolyse, in der
wässrigen oder wasserfreien Elektrodialyse, in der Diffusionsdialyse, in der
perstraktiven Abtrennung von Alkenen aus Alken/Alkanmischungen (die
Membranen sind hier in der SO_3Ag -Form, wobei das Ag^+ das Alken reversibel
15 komplexiert (-> erleichterter Transport)), in der pervaporativen Abtrennung von
Wasser aus Wasser/Organika-Mischungen oder in der Gastrennung.

Eine Schlüssel-Kostenkomponente der PEM-Brennstoffzelle ist die proto-
nenleitende Membran. Das bislang kommerziell verfügbare perfluorierte Ionomer
20 Nafion® (Grot, W. G.: Perfluorinated Ion-Exchange Polymers and Their Use in
Research and Industry, Macromolecular Symposia, 82, 161-172 (1994)) erfüllt die
Anforderungen an die chemische Stabilität, die man an Membranen im Einsatz in
PEM-Brennstoffzellen stellen muß (Ledjeff, K.; Heinzl, A.; Mahlendorf, F.;
Peinecke, V.: Die reversible Membran-Brennstoffzelle, Dechema-Monographien
25 Band 128, VCH Verlagsgesellschaft, 103-118 (1993)). Jedoch weist es diverse
Nachteile auf, die die Suche nach Alternativmaterialien notwendig machen:

Es ist sehr teuer (DM 1400.-/m²). Das sehr komplexe Herstellverfahren beinhaltet
hochtoxische Zwischenstufen (siehe Grot, W.G.). Die Umweltverträglichkeit von
Nafion® ist kritisch zu bewerten: als perfluoriertes Polymer ist es schwer
30 abbaubar. Die Recyclierbarkeit von Nafion® ist fraglich.

Bei Versuchen der Anwendung von Nafion® in Direktmethanol-Brennstoffzellen

(DMFC) wurde festgestellt, daß es besonders bei Verwendung von reinem Methanol eine sehr hohe Methanol-Permeabilität aufweist (Surampudi, S., Narayanan, S. R.; Vamos, E.; Frank, H.; Halpert, G.; LaConti, A.; Kosek, J.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A.: Advances in direct oxidation methanol fuel cells J. Power Sources, 47, 377-385 (1994)) was die Energieeffizienz der DMFC durch Mischpotentialbildung stark verschlechtert.

Teilfluorierte Ionomere befinden sich zur Zeit im Forschungsstadium. An dieser Stelle sind Arbeiten von G. G. Scherer (Scherer, G. G.: Polymer Membranes for Fuel Cells Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94, 1008-1014 (1990)); (Scherer, G. G.; Büchi, F. N.; Gupta, B.; Rouilly, M.; Hauser, P. C.; Chapiro, A.: Radiation Grafted and Sulfonated (FEP-g-Polystyrene) - An Alternative to Perfluorinated Membranes for PEM Fuel Cells? Proceedings of the 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference IECEC-92, San Diego, USA, Aug. 3-7, 3.419 - 3.424 (1992)); (Gupta, B.; Büchi, F. N.; Scherer, G. G.: Materials Research Aspects of Organic Solid Proton Conductors Solid State Ionics 61, 213-218 (1993)) zu nennen, der in perfluorierten Polymerfolien mit γ -Strahlung Radikale erzeugt und auf die gebildeten Radikale Styrol aufgepfropft hat. Die Polystyrolketten der gebildeten Perfluorpolymer-Polystyrol-IPN's (Interpenetrating Polymer Networks) wurden dann sulfoniert. Diese Polymermembranen zeigten bei der Anwendung in PEM-Brennstoffzellen eine gute Performance. Das angewandte Herstellungsverfahren erscheint jedoch nicht geeignet zur Massenproduktion dieses Membrantyps. Die kanadische Firma Ballard hat eine teilfluorierte Protonenleitermembran aus sulfoniertem Poly(α,β,β -trifluorstyrol) (Wei, J.; Stone, C.; Steck, A. E.: Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion-exchange membranes formed therefrom WO 95/08581, Ballard Power Systems,) entwickelt. Nachteil dieser Membran ist ihr hoher Preis aufgrund des komplizierten Herstellungsverfahrens für das Monomer α,β,β -Trifluorstyrol (Livingston, D. I.; Kamath, P. M.; Corley, R. S.: Poly- α,β,β -trifluorostyrene Journal of Polymer Science, 20, 485-490 (1956)) und aufgrund der schlechten Sulfonierbarkeit von Poly(α,β,β -trifluorstyrol).

In der Literatur finden sich einige Arbeiten zum Einsatz von Aryl-Hauptkettenpolymeren in PEM-Brennstoffzellen. Die wichtigsten Arbeiten sollen hier genannt werden:

5 Polybenzimidazol-Phosphorsäure

Membranen des Engineering-Thermoplasts Polybenzimidazol werden mit Phosphorsäure getränkt (Wainright, J. S.; Wang, J.-T.; Savinell, R. F.; Litt, M.; Moaddel, H.; Rogers, C.: Acid Doped Polybenzimidazoles, A New Polymer
10 Electrolyte The Electrochemical Society, Spring Meeting, San Francisco, May 22-27, Extended Abstracts, Vol. 94-1, 982-983 (1994)), wobei die Phosphorsäure als Protonenleiter fungiert. Die Phosphorsäuremoleküle werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zum Polymer und durch Protonierung der Imidazol-Gruppierungen unter Bildung des Salzes $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HNPolymer}$ in der Membran
15 gehalten. Bei diesen Membranen besteht jedoch die Gefahr, daß die Phosphorsäure allmählich mit dem in der Brennstoffzelle während des Betriebs gebildeten Wasser aus der Polybenzimidazol-Matrix ausgetragen wird, da das Verhältnis von Phosphorsäuremolekülen zu Imidazolgruppierungen in diesen Polymerblends etwa 3:1 beträgt.

20

Sulfoniertes Polyethersulfon

25 In einer Arbeit von Ledjeff (Nolte, R.; Ledjeff, K.; Bauer, M.; Mülhaupt, R.: Partially Sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A Versatile Proton Conducting Membrane Material for Modern Energy Conversion Technologies Journal of Membrane Science 83, 211-220 (1993)) wird der Einsatz von vernetzten sulfonierten Polyethersulfon-Ionomeren, hergestellt durch elektrophile Sulfonierung von
30 Polyethersulfon, als Protonenleiter in PEM-Brennstoffzellen vorgeschlagen. Jedoch wird in dieser Arbeit keine U/I-Kennlinie der vorgestellten Membran

präsentiert, was die Abschätzung der Eignung dieses Ionomers für PEM-Brennstoffzellen schwierig macht.

Sulfoniertes PEEK

5

In der Patentliteratur findet sich eine Arbeit zum Einsatz von Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (PEEK) in PEM-Brennstoffzellen (Helmer-Metzmann, F.; Ledjeff, K.; Nolte, R., et al.: Polymerelektrolyt-Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung EP 0 574 791 A2. Diese Polymere sollen eine gute
10 Performance und chemische Stabilität in PEM-Brennstoffzellen aufweisen. Jedoch zeigen diese Membranen - insbesondere bei für die PEM-Brennstoffzelle notwendigen hohen Protonenleitfähigkeiten und damit Ionenaustauscherkapazitäten - hohe Quellungswerte, was die mechanischen Eigenschaften verschlechtert und damit die Lebensdauer in PEM-Brennstoffzellen verkürzt.
15 Außerdem besteht insbesondere dann, wenn PEEK heterogen sulfoniert wird, die Gefahr, daß das Polymer partiell rekristallisiert (unmodifiziertes PEEK ist teilkristallin) und dadurch versprödet.

Sulfonierte Polyphenylene

20

Membranen, hergestellt aus in organischen Lösungsmitteln löslichen sulfonierten chemisch und thermisch stabilen Polyphenylenen als Alternativmaterialien für Nafion® zum Einsatz in PEFC werden vorgeschlagen von Matejcek, L.; Nolte, R.; Heinzl, A.; Ledjeff, K.; Zeffass, T.; Mülhaupt, R.; Frey, H.: Die
25 Membranbrennstoffzelle: Untersuchungen an Membran/Elektrodeneinheiten Jahrestagung 1995 der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie der GDCh, Duisburg, 27. - 29. Sept. 1995, Abstract Poster Nr. 20 (1995). Jedoch sind bisher mit diesen Membranen noch keine Untersuchungen in PEFC's bekannt geworden.

30

Sulfoniertes Polyphenylensulfid

In (Miyatake, K.; Iyotani, H.; Yamamoto, K.; Tsuchida, E.: Synthesis of Poly(phenylene sulfide sulfonic acid) via Poly(sulfonium cation) as a Thermostable Proton-Conducting Polymer Macromolecules 1996, 29, 6969-6971 (1996)) ist die Herstellung eines chemisch und thermisch stabilen sulfonierten Polyphenylensulfids via Polysulfoniumkation-Zwischenstufe beschrieben. Der Nachteil des Herstellungsverfahrens ist, daß es relativ kompliziert und damit teuer ist.

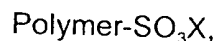
Säure-Base-Polymer-Blends auf Basis von Vinylpolymeren sind in der einschlägigen Literatur häufig beschrieben (Bazuin, C. G.: Ionomers (Compatibilization of Blends), in: Polymeric Materials Encyclopedia (Ed.-in-Chief J. C. Salamone), Vol. 5 (H-L), CRC Press (Boca Raton, New York, London, Tokyo) 3454-3460 (1996)), z. B. solche Säure-Base-Blends, die aus Poly(meth)acrylaten als Säurekomponente und Polyvinylpyridiniumsalzen als basischer Komponente zusammengesetzt sind (Zhang, X.; Eisenberg, A.: NMR and Dynamic Mechanical Studies of Miscibility Enhancement via Ionic Interactions in Polystyrene/poly(ethyl Acrylate) Blends J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, 28, 1841-1857 (1990)). Diese Säure-Base-Blends wurden z. B. hinsichtlich Verträglichkeit der sauren mit der basischen Blendkomponente untersucht. Praktische Anwendungen dieser Säure-Base-Polymerblends sind bisher nicht bekanntgeworden.

Wie oben ausgeführt, ist die Bereitstellung chemisch stabiler Ionormembranen für Elektromembranprozesse, insbesondere für Membranbrennstoffzellen, ein wichtiges Forschungsgebiet. Die Ionormembranen sollten dabei aus der Gruppe der Arylhauptkettenpolymermembranen ausgewählt sein, da diese Polymere, nächst den perfluorierten Polymeren die höchste chemische Stabilität aufweisen. Säure-Base-Blends, auf der Basis von PEEK sind Kerres, J.; Cui, W.; Wagner, N.; Schnurnberger, W.; Eigenberger, G.: A.7 Entwicklung von Membranen für die Elektrolyse und für Membranbrennstoffzellen Vortrag, "Jahreskolloquium 1997 des Sonderforschungsbereichs 270 - Energieträger Wasserstoff", 29. 9. 1997, Berichtsband S. 169-193 (1997); ISBN: 3-00-001796-8 Cui, W.; Kerres, J.; Eigenberger, G.: Development and Characterization of Ion-

Exchange Polymer Blend Membranes Poster, Euromembrane '97 "Progress in Membrane Science and Technology", University of Twente, 23. bis 27. 6. 1997, Abstracts S. 181 (1997). Die Polymerblends werden dabei durch Mischung von Poly(etheretherketonsulfonsäure) (PEEK SO_3H) und Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-diamin) (PSU-NH_2) in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel mit nachfolgender Abdampfung des Lösungsmittels hergestellt. In den Veröffentlichungen ist die Charakterisierung dieser speziellen Polymerblends hinsichtlich Ionenleitfähigkeit, Quellung, Permselectivität und thermischer Beständigkeit sowie die Anwendung einer dieser Membranen allein in der Elektrodialyse beschrieben. Mit dem beschriebenen Verfahren (Mischen der polymeren Sulfonsäure mit dem polymeren Amin) können nur solche Säure-Base-Blends hergestellt werden, die eine sehr schwach basische Aminokomponente aufweisen, wie es bei Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-diamin) der Fall ist. Stärkere polymere Basen bilden nach Mischen mit der polymeren Sulfonsäure sofort einen unlöslichen Polyelektrolytkomplex.

Alle sulfonierten Arylpolymere zeigen grundsätzlich eine große Sprödigkeit bei Austrocknung, welche beispielsweise bei ihrem Einsatz in Brennstoffzellen bei Lastwechselvorgängen auftreten kann. Die Verringerung der Sprödigkeit der sulfonierten Arylpolymer-Ionomere ist somit ein vorrangiges Problem bei ihrer Weiterentwicklung für den Dauerbetrieb in PEM-Brennstoffzellen.

Die vorgenannte Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform durch ein Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschermembranen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Lösungen von polymeren Sulfonsäuresalzen der allgemeinen Formel

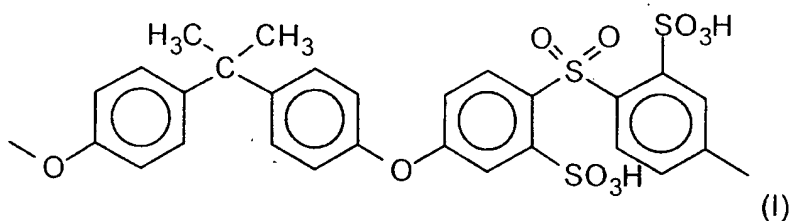


wobei $\text{X} = 1$ -wertige Metallkationen, NH_4^+ , NH_3^+ , NH_2R_2^+ , NHR_3^+ , NR_4^+ , PyridinH^+ , $\text{R} =$ beliebiger Alkyl- und/oder Arylrest mit primären, sekundären oder tertiären Stickstoff enthaltenden Polymeren in dipolar-aprotischen Lösungsmittel umgesetzt

und die erhaltenen polymeren Sulfonsäuresalz-Base-Blends nach Lagerung bei 20 °C bis 100 °C in heißer verdünnter Mineralsäure nachbehandelt werden.

Bei den erfindungsgemäßen Polymerblendmembranen besteht mindestens die
 5 polymere Sulfonsäure beziehungsweise das Sulfonsäuresalz aus einem Arylhauptkettenpolymer (wie z. B. Polyethersulfon, Polyetherketon, Polyphenylenoxid...), wodurch eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität der Polymerblends erhalten wird, was die erfindungsgemäßen Membranen zu
 10 einer preisgünstigen Alternative zu den bislang in PEFC und DMFC hauptsächlich verwendeten sehr teuren perfluorierten Ionomermembranen vom Nafion®-Typ macht.

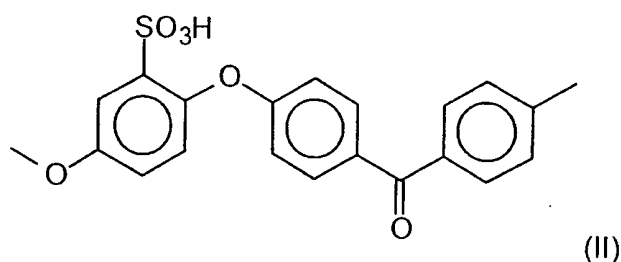
Es wurde festgestellt, daß bei der Mischung einer polymeren Sulfonsäure, beispielsweise Poly(ethersulfonsulfonsäure) beziehungsweise einer Poly(etherketonsulfonsäuresalzes) der allgemeinen Formel I



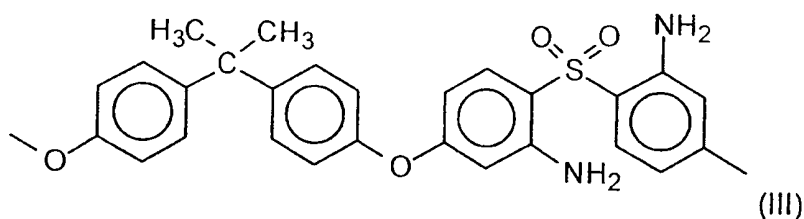
20

Poly(ethersulfonsulfonsäure) PSU Udel® mit 2 Sulfonsäuregruppen pro Wiederholungseinheit; erhältlich nach Kerres, J.; Cui, W.; Reichle, S.: New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) (PSU Udel®) via metalation-sulfination-oxidation, Journal of Polymer Science,
 25 Part A: Polymer Chemistry 34, 2421-2438 (1996)) oder

Poly(etheretherketonsulfonsäure) der allgemeinen Formel II



- 5 Poly(etherketonsulfonsäure) mit 1 Sulfonsäuregruppe pro Wiederholungseinheit;
hergestellt nach Helmer-Metzmann et al. mit Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-diamin)
der allgemeinen Formel III



- 10 Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-diamin) mit 2 primären Aminogruppen pro Wieder-
holungseinheit;
hergestellt nach Guiver, M. D.; Robertson, G. P.; Foley, S.: Chemical Modification
of Polysulfones II: An Efficient Method for Introducing Primary Amine groups onto
the aromatic chain Macromolecules 28, 7612-7621 (1995) ein Polymerblend
15 entsteht, der sich überraschenderweise durch folgende Eigenschaften
auszeichnet.

(1) starke Verringerung der Sprödigkeit gegenüber der jeweiligen reinen
polymeren Sulfonsäure;

20

(2) wasserlösliche polymere Sulfonsäuren verlieren überraschenderweise
nach dem Zusammenmischen mit der polymeren basischen Stickstoffverbindung
ihre Wasserlöslichkeit aufgrund der Wechselwirkungen der Polymerketten der
Blendkomponenten;

(3) die Säure-Base-Blends, die mit wasserlöslichen polymeren Sulfonatsalzen oder Sulfonsäuren hergestellt wurden, weisen überraschend hohe Ionenaustauscherkapazitäten von bis zu 2,7 meq SO₃H/g Polymer auf (sulfonierte Polymere dieser Kapazität sind normalerweise sehr gut wasserlöslich), was zu extrem niedrigen elektrischen Widerständen führt (Beispiel: 11), $R_a^{H^+}=0,05 \Omega\text{cm}^2$, $R_{sp}^{H^+}=5,88 \Omega\text{cm}$);

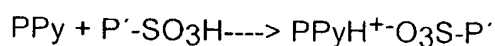
(4) die Säure-Base-Blends weisen überraschenderweise eine gegenüber Nafion® um den Faktor 60 bis 250 verringerte Methanol-Permeabilität auf, was ihre Anwendung in DMFC vorteilhaft machen dürfte;

(5) die Säure-Base-Blends zeigen überraschenderweise eine hervorragende Performance in H₂-PEFC und DMFC.

15

Wie vorstehend beschrieben, fällt aus Lösungen von sehr schwachen polymeren Basen wie Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-diamin) in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln wie N-Methylpyrrolidinon (NMP), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) beim Zusammenmischen mit polymeren Sulfonsäuren kein Polyelektrolytkomplex aus. Setzt man jedoch eine stärkere polymere Base ein, fällt beim Zusammenmischen der Lösung dieser Base in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln mit einer Lösung der polymeren Sulfonsäure in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln durch Bildung des Polysalzes ein Polyelektrolytkomplex aus. Ein Beispiel für eine polymere Base, die mit polymeren Sulfonsäuren Polyelektrolytkomplexe bildet ist Poly(4-vinylpyridin). Die Polyelektrolytbildungsreaktion ist die folgende:

25



30

Es wurde nun überraschend festgestellt, daß sich aus dem Zusammenmischen von Lösungen eines polymeren Sulfonsäuresalzes (Beispiel: Poly(ether-

etherketon-Li-sulfonat oder Poly(ethersulfon-Li-sulfonat) mit Lösungen einer polymeren Base (Beispiel: Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-diamin, Poly(4-vinylpyridin), Poly(ethylenimin), Poly(anilin)) einphasige Lösungen erzeugen lassen, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels klare, transparente und mechanisch sowie thermisch stabile Polymerblendfilme bilden. Wenn diese Polymerblendfilme nach der Herstellung bei Temperaturen von 20-100°C mit verdünnten Mineralsäuren nachbehandelt werden, werden über diesen Weg auch solche Säure-Base-Blends erhalten, die direkt aus der Mischung der Lösung der polymeren Sulfonsäure mit dem polymeren Amin wegen Polyelektrolytausfällung nicht zugänglich sind. Auf diesem Wege sind beispielsweise kompatible Blends von Poly(4-vinylpyridin) mit Poly(ethersulfonsulfonsäure) zu erhalten, die direkt aus Poly(4-vinylpyridin) und Poly(ethersulfonsulfonsäure) wegen Polyelektrolytausfällung nicht darstellbar sind.

Über den vorstehend beschriebenen Umweg ist nahezu jede polymere Sulfonsäure/jedes polymere Sulfonsäuresalz mit nahezu jedem polymeren (Primären/sekundären/tertiären) Amin zu einem zumindest kompatiblen Polymerblend kombinierbar. Durch entsprechende Wahl der Reaktionspartner können die Eigenschaften des jeweiligen Säure-Base-Blends maßgeschneidert werden.

Die vorteilhaften Eigenschaften der Säure-Base-Blends werden durch spezifische Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten der Blendkomponenten hervorgerufen, wie (siehe Bazuin, C. G.) (Zhang, X.; Eisenberg, A.: NMR and Dynamic Mechanical Studies of Miscibility Enhancement via Ionic Interactions in Polystyrene/poly(ethyl Acrylate) Blends J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, 28, 1841-1857 (1990)):

- Wasserstoffbrückenbindungen
- Säure-Base-Wechselwirkungen
- Ion-Dipol-Wechselwirkungen

Diese spezifischen Wechselwirkungen führen zu einer Kompatibilität und teilweise zu einer molekularen Mischbarkeit der polymeren Sulfonsäuren/der polymeren

Sulfonsäuresalze mit den polymeren basischen Stickstoffverbindungen.

Die Säure-Base-Blends lassen sich vorteilhaft neben den bereits genannten Anwendungen Direktmethanol- und H₂-Membranbrennstoffzelle noch in anderen

5 Membranverfahren einsetzen:

Membranelektrolyse

Wässrige oder wasserfreie Elektrodialyse

Diffusionsdialyse

Abtrennung von Alkenen aus Alken/Alkanmischungen (die Membranen sind hier

10 in der SO₃Ag-Form, wobei das Ag⁺ das Alken reversibel komplexiert und aus diesem Grunde selektiv durch die Membran transportiert (-> erleichterter Transport) (van Zyl, A.J.; Linkov, V.M.; Bobrova, L.P.; Timofeev, S.V.: Perfluorosulfonate Ionomer Membranes for Separation of Petrochemical Mixtures J. Mat. Sci. Lett., 15, 1459 (1996)) mittels Gastrennung, Pervaporation oder

15 Perstraktion.

Pervaporative Abtrennung von Wasser aus Wasser/Organika-Mischungen

Abtrennung von Wasserdampf aus seinen Mischungen mit Permanentgasen oder mit Organika.

20 Ausführungsbeispiele:

Bezugsbeispiel:

Herstellung eines Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PEEK und aminiertem PSU (analog J. Kerres et al., loc.cit.)

25

Poly(etheretherketonsulfonsäure) Victrex® wurde nach Helmer-Metzmann et al. hergestellt. Das Polymer hat eine Ionenaustauscherkapazität von 1,66 meq SO₃H/g. Aminiertes Polysulfon Udel® wurde nach bekannten Verfahren (analog Guiver et al., loc.cit.) hergestellt. Das Polymer weist 2 Aminogruppen pro

30 Wiederholungseinheit auf. Man mischte die Poly(etheretherketonsulfonsäure) und das aminierte Polysulfon in verschiedenen Mischungsverhältnissen zusammen (Tab. 1) und löste diese Mischung in N-Methyl-Pyrrolidinon zu einer 15 Gew%igen

Lösung. Die Lösung wurde nach Herstellung filtriert und entgast. Danach wird die Polymerlösung auf einer Unterlage (z. B. Glasplatte) zu einem dünnen Film gespreitet und danach das Lösungsmittel bei 125°C im Umluftofen oder im Vakuumtrockenschrank abgedampft. Nach der Lösungsmittelabdampfung wurde
5 die Glasplatte mit dem Polymerfilm in eine Wanne mit deionisiertem Wasser gelegt. Dabei löste sie sich innerhalb von 1/2 h von der Glasplatte. Die Membran wurde nun zuerst 48 h in 1N HCl und dann 48 h in deionisiertem Wasser bei jeweils 60°C nachbehandelt. Danach wurden ihre Eigenschaften charakterisiert. Die Charakterisierungsergebnisse sind in Tab. 1 aufgelistet.

Tab.1: Zusammensetzung und Eigenschaften von Blendmembranen aus sulfoniertem PEEK und aminiertem PSU

Bezugsbeispiel	Zusammensetzung	Quellung [%]	IEC [meq/g]	Perm- selektivität [%]	R _a [Ωcm ²]	R _{sp} [Ωcm]
1	4,25 g PEEK(SO ₃ H) _{0,5} 0,75 g PSU(NH ₂) ₂	<40	1,34		0,109	18,2
2	4,5 g PEEK(SO ₃ H) _{0,5} 0,5 g PSU(NH ₂) ₂	<50	1,58		0,101	34,8
3	4 g PEEK(SO ₃ H) _{0,5} 1 g PSU(NH ₂) ₂	23,81	1,4	94,44	0,25	46,41
4	4,25 g PEEK(SO ₃ H) _{0,5} 0,75 g PSU(NH ₂) ₂	29,5	1,63	97,1		24,8
5	4 g PEEK(SO ₃ H) _{0,5} 1 g PSU(NH ₂) ₂	28,4	1,54	95		23,6
6	3,5 g PEEK(SO ₃ H) _{0,5} 1,5 g PSU(NH ₂) ₂	21,4	1,42	98,2		50,3
7	2,4 g PEEK(SO ₃ H) _{0,5} 1,6 g PSU(NH ₂) ₂	16,7	1,13	99,5		105,5

5

Beispiele 1 bis 11:

Herstellung eines Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PSU und aminiertem PSU

10 Poly(ethersulfonsulfonsäure) Udel® wurde nach Kerres et al. hergestellt. Das Polymer hat entweder eine Ionenaustauscherkapazität von 2,6 meq SO₃H/g (wasserlöslich) oder eine Ionenaustauscherkapazität von 1,7 meq SO₃H/g (nicht wasserlöslich). Aminiertes Polysulfon Udel® wurde nach Guiver et al. hergestellt. Das Polymer weist 2 Aminogruppen pro Wiederholungseinheit auf. Die Poly(ethersulfonsulfonsäure) und das aminierte Polysulfon wurden in
15 verschiedenen Mischungsverhältnissen vermischt (Tab. 1) und diese Mischung in

N-Methyl-Pyrrolidinon zu einer 15 Gew%igen Lösung gelöst. Die Lösung wurde nach der Herstellung filtriert und entgast. Danach wurde die Polymerlösung auf einer Unterlage (z. B. Glasplatte) zu einem dünnen Film gespreitet und danach das Lösungsmittel bei 125°C im Umluftofen oder im Vakuumtrockenschrank abgedampft. Nach der Lösungsmittelabdampfung wurde die Glasplatte mit dem Polymerfilm in eine Wanne mit deionisiertem Wasser gelegt. Dabei löste sie sich innerhalb von 1/2 h von der Glasplatte. Die Membran wurde nun zuerst 48 h in 1N HCl und dann 48 h in deionisiertem Wasser bei jeweils 60°C nachbehandelt. Danach wurden ihre Eigenschaften charakterisiert. Die Charakterisierungsergebnisse sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2: Zusammensetzung und Eigenschaften von Blendmembranen aus sulfoniertem und aminiertem PSU

Beispiel	Zusammensetzung	Quellung [%]	IEC [meq/g]	Perm- selektivität [%]	R _a [Ωcm ²]	R _{sp} [Ωcm]
1	3 g PSUSO ₃ H 1 g PSU(NH ₂) ₂	26,83	1,44	97,25	0,261	70,41
2*	2,8 g PSUSO ₃ Li 0,7 g PSU(NH ₂) ₂	20,22	1,27	99,18	0,68	65,34
3	4,2 g PSUSO ₃ H 1,8 g PSU(NH ₂) ₂	17,04	1,09	99,74	0,966	148,61
4	5,4 g PSUSO ₃ H 0,6 g PSU(NH ₂) ₂	40,54	1,59	92,14	0,139	13,93
5	4,8 g PSUSO ₃ H 1,2 g PSU(NH ₂) ₂	30,6	1,54	97,05	0,28	29,09
6	3 g PSUSO ₃ H 3 g PSU(NH ₂) ₂	11,70	0,42	99,58	—	—
7	3,6 g PSUSO ₃ H 2,4 g PSU(NH ₂) ₂	13,86	0,97	99,24	3,21	401,1
8	4,2 g PSU(SO ₃ H) _{1,6} 1,8 g PSU(NH ₂) ₂	42,07	2,1	—	0,094	14,46
9	4,8 g PSU(SO ₃ H) _{1,6} 1,2 g PSU(NH ₂) ₂	63,27	2,31	—	0,057	7,92
10	5,28 g PSU(SO ₃ H) _{1,6} 0,72 g PSU(NH ₂) ₂	120,77	2,57	—	0,0475	5,52
11	5,58 g PSU(SO ₃ H) _{1,6} 0,42 g PSU(NH ₂) ₂	306,25	2,66	—	0,05	5,88

5

* Membran wurde durch Zusammenmischung von PSU-Lithiumsulfonat und aminiertem PSU hergestellt.

Beispiel 12:

Herstellung eines Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PSU und aus Poly(4-vinylpyridin)

5

5,7 g sulfoniertes PSU in der SO_3Li -Form ($\text{IEC}=1,6 \text{ meq/g}$) wurden in 24 g N-Methylpyrrolidinon (NMP) gelöst. Danach wurden in die Lösung 0,3 g Poly(4-vinylpyridin) (Molekularmasse 200.000 g/mol) eingewogen und dieses Polymer ebenfalls aufgelöst. Die Lösung wurde nach Herstellung filtriert und eritgast.

10 Danach wurde die Polymerlösung auf einer Unterlage (z. B. Glasplatte) zu einem dünnen Film gespreitet und danach das Lösungsmittel bei 125°C im Umluftofen oder im Vakuumtrockenschrank abgedampft. Nach der Lösungsmittelabdampfung wurde die Glasplatte mit dem Polymerfilm in eine Wanne mit deionisiertem Wasser gelegt. Dabei löste sie sich innerhalb von 1/2 h von der Glasplatte. Die

15 Membran wird nun zuerst 48 h in 1N HCl und dann 48 h in deionisiertem Wasser bei jeweils 70°C nachbehandelt. Danach wurden ihre Eigenschaften charakterisiert. Charakterisierungsergebnisse:

Ionenaustauscherkapazität: $\text{IEC}=1,2 \text{ meq SO}_3\text{H/g Polymer}$

Dicke: $d=65 \mu\text{m}$

20 Quellung (H_2O , RT, H^+ -Form): $\text{SW}=32,2\%$

Flächenwiderstand (RT, H^+ -Form): $0,144 \Omega\text{cm}^2$ (gemessen in 0,5 N HCl)

spezif. Widerstand (RT, H^+ -Form): $22,1 \Omega\text{cm}$

25 Beispiel 13:

Herstellung eines Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PSU und aus Poly(ethylenimin)

3g wasserlösliches sulfoniertes Polysulfon Udel® in der SO_3Li -Form

30 (Ionenaustauscherkapazität $2,5 \text{ meq SO}_3\text{H/g Polymer}$) wurden in 17 g N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst. Danach wurden in die Lösung 0,322 g 50

- Gew%ige wässrige Polyethylenimin-Lösung (ALDRICH; Prod. Nr. 18,197-8) eingetroppt. Die Lösung wurde nach Herstellung filtriert und entgast. Danach wurde die Polymerlösung auf einer Unterlage (z. B. Glasplatte) zu einem dünnen Film gespreitet und danach das Lösungsmittel bei 125°C im Umluftofen oder im
- 5 Vakuumtrockenschrank abgedampft. Nach der Lösungsmittelabdampfung wurde die Glasplatte mit dem Polymerfilm in eine Wanne mit deionisiertem Wasser gelegt. Dabei löste sie sich innerhalb von 1/2 h von der Glasplatte. Die Membran wurde nun zuerst 48 h in 1N HCl und dann 48 h in deionisiertem Wasser bei jeweils 70°C nachbehandelt. Danach wurden ihre Eigenschaften charakterisiert.
- 10 Charakterisierungsergebnisse:
- | | |
|--|--|
| Ionenaustauscherkapazität: | IEC=1,65 meq SO ₃ H/g Polymer |
| Dicke: | d=110 µm |
| Quellung (H ₂ O, RT, H ⁺ -Form): | SW=160% |
| Flächenwiderstand (RT, H ⁺ -Form): | 0,0623 Ωcm ² (gemessen in 0,5 N |
| 15 spezif. Widerstand (RT, H ⁺ -Form): | HCl) 5,67 Ωcm |

Bezugsbeispiel 8:

Anwendung einer Säure-Base-Blendmembran in einer H₂-PEFC

- 20 Zwei der Membranen (Bezugsbeispiel 2, obere Kurve, und Bezugsbeispiel 1, untere Kurve in der Fig. 1) wurden in einer H₂-PEFC im Sauerstoff- und im Luftbetrieb getestet. Die Membranen wurden mit SIEMENS-Elektroden mit einem Pt-Gehalt von 4mg Pt/g beschichtet.
- 25 Die Versuchsbedingungen im O₂/H₂-Betrieb waren:
- | | |
|-------------|---------------|
| Druck: | 2 bar absolut |
| Lambda: | 2 |
| Temperatur: | 80°C |
- 30 Die im O₂/H₂-Betrieb erhaltene Kennlinie ist in Fig. 1 gezeigt:

Die Versuchsbedingungen im Luft/H₂-Betrieb waren:

Druck: 1,5 bar absolut

5 Lambda: 10

Temperatur: 65°C

Die im Luft/H₂-Betrieb erhaltene Kennlinie ist in Fig. 2 gezeigt.

10 Aus Fig. 1 und Fig.2 ist ersichtlich, daß die Performance der untersuchten Membranen in der H₂-Brennstoffzelle sowohl im O₂- als auch im Luftbetrieb hervorragend ist.

Beispiel 14:

Anwendung einer Säure-Base-Blendmembran in einer DMFC

15

Eine der Membranen (Bezugsbeispiel 1) wurde in einer Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) im Luftbetrieb getestet. Die Membranen wurden mit SIEMENS-Elektroden beschichtet. Die Konzentration der Methanol/Wasser-Mischung an Methanol betrug 0,5 mol/l.

20 Die Versuchsbedingungen im Luft/Methanol-Betrieb waren:

Druck: 1,5/1,5 bar absolut

Fluß: 100 ml/min Luft

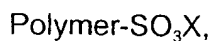
Temperatur: 80°C

25 Die im Luft/Methanol-Betrieb erhaltene Kennlinie ist in Fig. 3 gezeigt.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß die Performance der Membran überraschenderweise fast so gut ist wie die von Nafion® 117. Durch weitere Dickenreduktion der Membran und/oder Reduktion der Methanol-Permeabilität via
30 Einmischen größerer Anteile an aminiertem PSU ist sogar eine bessere Performance der Membranen gegenüber Nafion® gegeben.

PATENTANSPRÜCHE

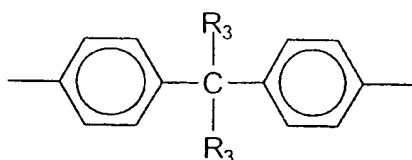
1. Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschermembranen, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen von polymeren Sulfonsäuresalzen der allgemeinen Formel



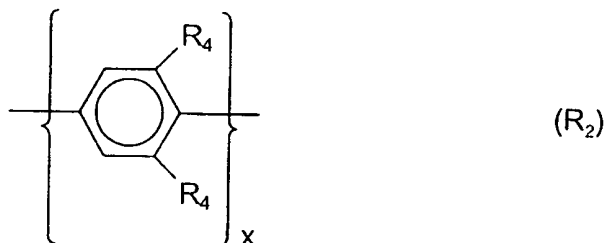
wobei X für 1-wertige Metallkationen, NH_4^+ , NH_3^+ , NH_2R_2^+ , NHR_3^+ , NR_4^+ , PyridinH^+ und R für einen Alkyl- und/oder Arylrest steht mit primären, sekundären oder tertiären Stickstoff enthaltenden Polymeren in dipolar-aprotischen Lösungsmittel umgesetzt und die erhaltenen polymeren Sulfonsäuresalz-Base-Blends nach Lagerung bei 20 °C bis 100 °C in heißer verdünnter Mineralsäure nachbehandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymere, die ausgewählt sind aus Polyetheretherketonen, Polyethersulfonen, Polyphenylsulfonen, Polyphenylensulfiden und/oder Polyphenylenoxiden mit primären, sekundären oder tertiären Stickstoff enthaltenden Polymeren umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man polymere Sulfonsäuresalze, ausgewählt aus Polymeren die als Reptiereinheit aromatische Kern-Stukturen der Formeln R_1 oder R_2 aufweisen, wobei



(R₁)



wobei

R₃ für Wasserstoff, Trifluormethyl oder C_nH_{2n+1}, mit n = 1 bis 10, insbesondere Methyl

R₄ für Wasserstoff, C_nH_{2n+1} mit n = 1 bis 10, insbesondere Methyl oder Phenyl und x für 1, 2 oder 3 steht,

die über Brückengruppen R₅ oder R₆ verknüpft sind, wobei

R₅ für -O-,

R₆ für -SO₂-,

R₇ für >C = O und

R₈ für -S- stehen;

insbesondere,

Poly(etheretherketone) mit ([R₅-R₂-R₅-R₂-R₇]_n; x = 1, R₄=H)

Poly(ethersulfone) ([R₁-R₅-R₂-R₆-R₂-R₅]_n; R₂: x=1, R₄=H),

Poly(ethersulfone) ([R₂-R₆-R₂-R₅]_n; R₂: x=1, R₄=H),

Poly(phenylsulfone) ([R₂]₂-R₅-R₂-R₆-R₂]_n; R₂: x=2, R₄=H),

Polyetherethersulfone ([R₅-R₂-R₅-R₂-R₆]_n-[R₅-R₂-R₆-R₂]_m; R₂: x=1, R₄=H, $\frac{n}{m}=0,18$),

Poly(phenylensulfide) ([R₂-R₈]_n; R₂: x=1, R₄=H) und/oder

Poly(phenylenoxide) ([R₂-R₅]_n; R₄=CH₃)

mit den Stickstoff enthaltenden Polymeren umgesetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man polymere Sulfonsäuren in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln auflöst, danach

gegebenenfalls die dem Gehalt des Polymers an SO_3H -Gruppen entsprechende äquimolare Menge eines niedermolekularen primären, sekundären oder tertiären Amins zusetzt und anschließend in der Polymerlösung noch ein Polymer auflöst, das primäre, sekundäre oder tertiäre basische Stickstoffgruppen enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmittel ausgewählt sind aus N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, Sulfolan oder Dimethylsulfoxid.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere ausgewählt sind aus Poly(etheretherketonen) und Poly(ethersulfonen) als Träger der Sulfonsäure- oder Sulfonsäuresalzgruppen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere ausgewählt sind aus Poly(etheretherketonen) und Poly(ethersulfonen) als Träger der primären, sekundären oder tertiären basischen Stickstoffgruppen.

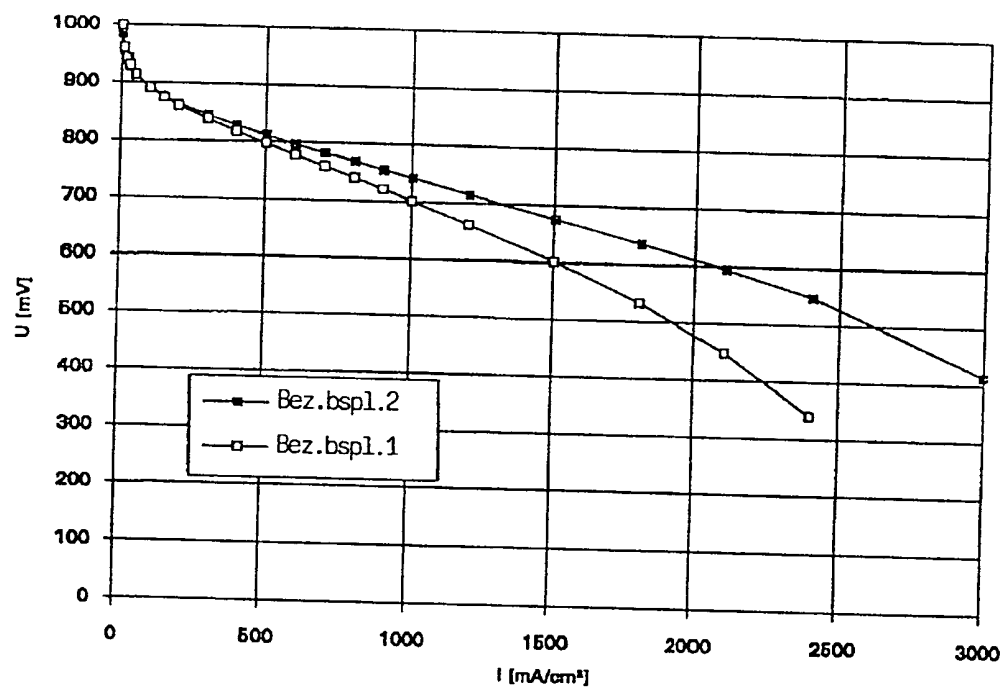
8. Blendpolymere und Blendpolymermembranen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

9. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach Anspruch 8 in Form dünner Folien (Membranen) als protonenleitender Elektrolyt in Membranbrennstoffzellen (H_2 -Polymerelektrolytbrennstoffzellen oder Direktmethanolbrennstoffzellen), in der Polymerelektrolytmembran(PEM)-Elektrolyse, in der wässrigen oder nichtwässrigen Elektrodialyse oder in der Diffusionsdialyse.

10. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach Anspruch 8 in dünner Folien (Membranen) oder in Form von Hohlfasern in der Pervaporation, Perstraktion, Gastrennung, Dialyse, Ultrafiltration, Nanofiltration oder Umkehrosmose.

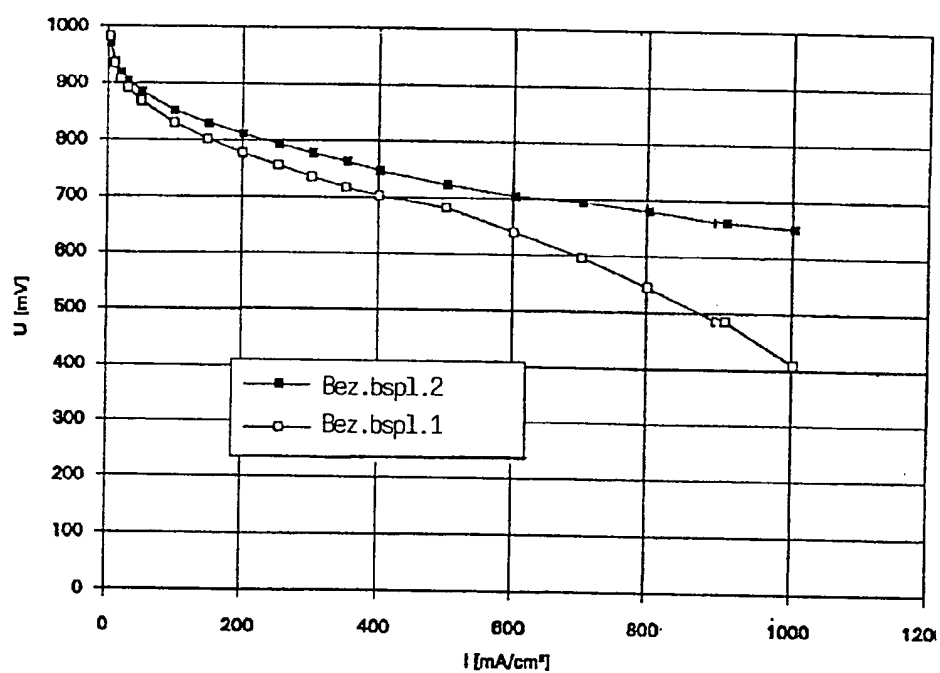
1/3

Fig. 1



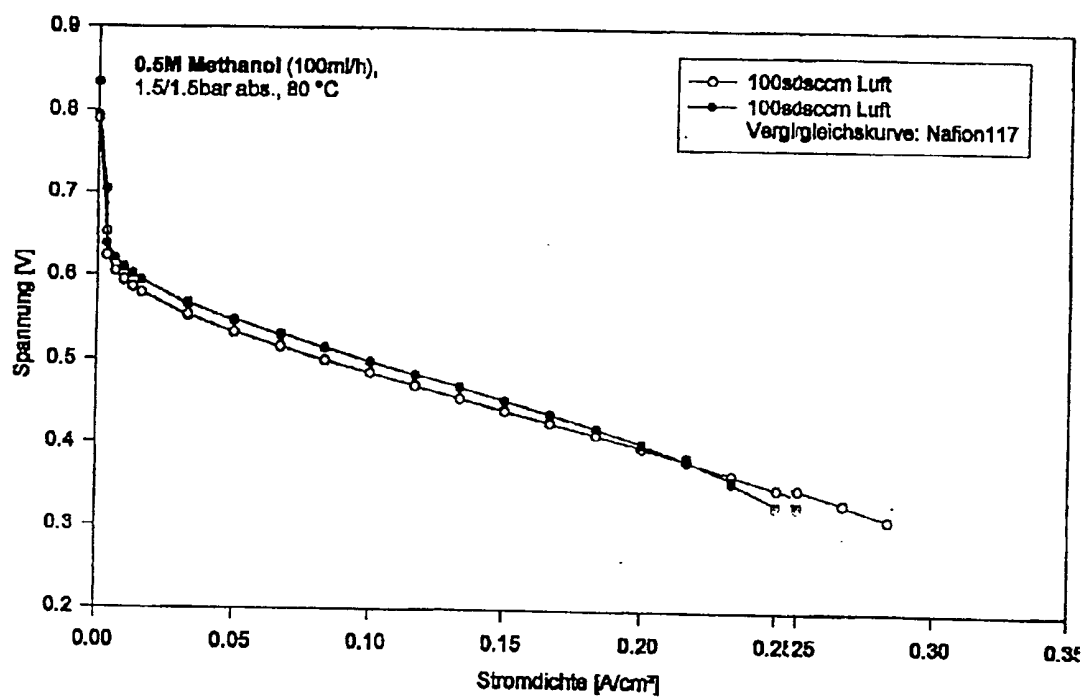
2/3

Fig. 2



3/3

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J5/22 C08L71/00 C08L81/06 H01M8/10 H01M8/02
B01D71/80 B01D71/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C08L H01M B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 574 791 A (HOECHST AG) 22 December 1993 (1993-12-22) cited in the application claims 13,18; example 6 ---	8,9
X	EP 0 576 830 A (GAMBRO DIALYSATOREN) 5 January 1994 (1994-01-05) claims 1-3; table 3 page 1, line 3 - line 5 ---	8,10 /
X	EP 0 337 626 A (PCI MEMBRANE SYSTEMS LTD) 18 October 1989 (1989-10-18) page 4, line 15 - line 43; table 1 --- -/--	8,10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 1999

Date of mailing of the international search report

20. 09. 1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

PCT/EP 99/02756

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-128282 XP002113729 & JP 04 071626 A (NITTO DENKO CORP), 6 March 1992 (1992-03-06) abstract</p> <p>---</p>	8
X	<p>DE 196 32 285 A (HOECHST AG) 19 February 1998 (1998-02-19) claims 1,6,8,9,11,14,17</p> <p>-----</p>	8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/02756

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-10
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see the annex further information PCT /ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP99/02756

Field I.2 (continued)

Valid patent claims 1-10 relate to an excessively large number of possible methods, of which only a small proportion is supported by the description as defined by PCT Art. 6 and/or can be considered as disclosed in the patent application as defined by PCT Art. 5. In the present case, the patent claims lack the necessary support and the patent application lacks the necessary disclosure to such an extent that a meaningful search covering the entire range of protection sought for appears to be impossible. For this reason, the search was directed towards those parts of the patent claims that appeared to be supported or disclosed as previously defined, namely those parts referring to the methods for the production of ion-exchange membranes made from sulphonated aryl polymers, e.g. polyether ether ketones, polyether sulfones, polyphenyle sulfones, polyphenyle sulfides, polyphenyle oxides.

The applicant is reminded that patent claims relating to inventions for which no international search report has been established cannot normally be considered as subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). In its capacity as International Preliminary Examining Authority, the EPO does not carry out a preliminary examination for subjects on which no search is available. This also applies in the case of changes made to the patent claims after the international search report (Art. 19 PCT) has been received or in the case that the applicant files new patent claims during the process as defined by PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02756

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0574791 A	22-12-1993	CA 2098238 A JP 6093114 A US 5438082 A US 5741408 A US 5561202 A	14-12-1993 05-04-1994 01-08-1995 21-04-1998 01-10-1996
EP 0576830 A	05-01-1994	DE 4219218 A JP 6254158 A US 5401410 A	13-01-1994 13-09-1994 28-03-1995
EP 0337626 A	18-10-1989	GB 2216134 A AU 3171489 A	04-10-1989 05-10-1989
JP 4071626 A	06-03-1992	JP 2843427 B	06-01-1999
DE 19632285 A	19-02-1998	WO 9807164 A EP 0917716 A	19-02-1998 26-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02756

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08J5/22 C08L71/00 C08L81/06 H01M8/10 H01M8/02
B01D71/80 B01D71/68

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J C08L H01M B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 574 791 A (HOECHST AG) 22. Dezember 1993 (1993-12-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 13,18; Beispiel 6 ---	8,9
X	EP 0 576 830 A (GAMBRO DIALYSATOREN) 5. Januar 1994 (1994-01-05) Ansprüche 1-3; Tabelle 3 Seite 1, Zeile 3 - Zeile 5 ---	8,10
X	EP 0 337 626 A (PCI MEMBRANE SYSTEMS LTD) 18. Oktober 1989 (1989-10-18) Seite 4, Zeile 15 - Zeile 43; Tabelle 1 ---	8,10
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20.09.1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02756

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-128282 XP002113729 & JP 04 071626 A (NITTO DENKO CORP), 6. März 1992 (1992-03-06) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	8
X	<p>DE 196 32 285 A (HOECHST AG) 19. Februar 1998 (1998-02-19) Ansprüche 1,6,8,9,11,14,17</p> <p>-----</p>	8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02756

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
 weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-10
 weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

 siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
 weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld 1.2

Die geltenden Patentansprüche 1-10 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verfahren, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschermembranen aus sulphonierten Arylpolymeren z.B. Polyetheretherketonen, polyethersulfonen, polyphenylsulphonen, polyphenylsulfiden, polyphenylenoxiden

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: iales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02756

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0574791 A	22-12-1993	CA 2098238 A	14-12-1993
		JP 6093114 A	05-04-1994
		US 5438082 A	01-08-1995
		US 5741408 A	21-04-1998
		US 5561202 A	01-10-1996
EP 0576830 A	05-01-1994	DE 4219218 A	13-01-1994
		JP 6254158 A	13-09-1994
		US 5401410 A	28-03-1995
EP 0337626 A	18-10-1989	GB 2216134 A	04-10-1989
		AU 3171489 A	05-10-1989
JP 4071626 A	06-03-1992	JP 2843427 B	06-01-1999
DE 19632285 A	19-02-1998	WO 9807164 A	19-02-1998
		EP 0917716 A	26-05-1999